

[First Hit](#)   [Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)

**End of Result Set**

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Nov 30, 1979

DERWENT-ACC-NO: 1980-01061C  
DERWENT-WEEK: 200391  
COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Multilayer nickel electroplating - using sulphur-contg. organic brighteners with at least two functional anionic gps.

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

EBARA UDYLLITE KK

EBAR

PRIORITY-DATA: 1974JP-0024220 (March 4, 1974)

[Search Selected](#) [Search ALL](#) [Clear](#)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

☐ [JP 79039813 B](#)

November 30, 1979

000

☒ [JP 50118930 A](#)

September 18, 1975

000

INT-CL (IPC): C23C 0/00; C25D 3/12; C25D 5/14; C25D 21/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 79039813B

## BASIC-ABSTRACT:

*Multilayer*  
Multilayer Ni electroplating is carried out by using the final bright Ni plating bath having S-contg. organic brightener with  $\geq 2$  anionic functional groups selected from SO<sub>3</sub>-, COO-, and SO<sub>2</sub>N, and the electrolyte soln. carried out of the final bath by the substrate is treated with anion exchangers to remove the brighteners. Treated soln. is recycled into the nonbright or semibright Ni plating bath.

Thus, the electrolyte soln. (contg. NiSO<sub>4</sub> 42.3, NiCl<sub>2</sub> 8.5, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 6.0, m-sulphobenzoic acid (I) 0.11, 1.5-naphthalenedisulphonic acid Na salt (II) 0.20, and Na 1,4-diethoxy-2-butyrynesulphonate (III) 0.10 g/l.), was passed through an anion exchange column at a space velocity of 5 to give a soln. contg. N<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 42.0, NiCl<sub>2</sub> 7.9, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 5.8, I <0.01, II <0.005, and III <0.01 g/l. The above electrolyte soln. was a typical soln. resulting from the washing of the Ni plated metal substrate. The anion exchange treated soln. was then condensed to 1/6 vol., passed through an activated carbon column, and recycled back into the semi-bright Ni plating bath after adding HCHO 10 cm.3/l. and coumarin 0.15 g./l.

*nickel  
sulphate  
nickel  
chromate  
—  
boic  
acid*

TITLE-TERMS: MULTILAYER NICKEL ELECTROPLATING SULPHUR CONTAIN ORGANIC BRIGHTEN TWO FUNCTION ANION GROUP

*Composition claims  
Cite*



(2000)

特 許 願 (特許法第 58 条ただし書の規定による特許出願)

昭和 49 年 3 月 4 日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 発明の名称 多層ニッケルメッキ方法及びこれに使用する有機添加剤

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発明者

神奈川県横浜市 4765

在原ユー・ライト株式会社 508号

辻 秀 雄 他 2 名

4. 特許出願人

東京都台東区東上野 8 丁目 18 番 8 号

在原ユー・ライト株式会社

代表者 小 島 久 様

5. 代理人

東京都港区北青山 3 の 6 の 18 共同ビル 7 階

(6748) 坂 井 一 郎

49-024220

明 細 書

1. 発明の名称 多層ニッケルメッキ方法及びこれに使用する有機添加剤

2. 特許請求の範囲

(1) 無光沢又は半光沢ニッケルメッキ及び光沢ニッケルメッキ工程を包含する多層ニッケルメッキ工程において、最終ニッケルメッキ槽から被メッキ処理物とともに持ち出される含硫黄有機添加剤を含むメッキ液を陰イオン交換樹脂で処理して有機添加剤を除去し、これを無光沢又は半光沢ニッケルメッキ浴として再び使用する多層ニッケルメッキ方法。

(2) 上記多層ニッケルメッキ方法において使用する下記構造からなる有機添加剤。

1 分子中にスルホン基、カルボキシル基又はスルフィミン基の 2 個以上を含む含硫黄芳香族又は鎖状化合物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、硫黄分含有有機添加剤を使用する多層ニッケルメッキにおいてメッキ液を再生し循環使用する方法並びにこのニッケルメッキに使用する有機添加剤に関するものである。

装飾ニッケルクロムメッキの分野において耐食性の向上のため硫黄分含有有機添加剤を使用する多層ニッケルメッキが行わ

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

① 特開昭 50-118930

③ 公開日 昭 50. (1975) 9. 18

② 特願昭 49-24220

② 出願日 昭 49. (1974) 3. 4

審査請求 有 (全 4 頁)

庁内整理番号

75/11 42

⑤ 日本分類

12 A211

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

C23C 3/02

れているが、その主な方法としては、二重ニッケルメッキと三重ニッケルメッキ法がある。これらの方法はいずれも硫黄共析量を異にしたニッケルメッキを行うものであるが、二重ニッケルメッキは、半光沢ニッケル又は無光沢ニッケルと硫黄原子含有有機添加剤を加えた光沢ニッケルメッキを二重に行う方法であり、三重ニッケルメッキは、一般に半光沢ニッケル、高硫黄含有ニッケルストライク及び硫黄含有光沢ニッケルメッキと三重に行う方法であり、その後クロムメッキを施すのが普通である。なお、場合により上記二重ニッケル及び三重ニッケルメッキのほかに共析ニッケルメッキを併用することがある。このようなニッケルメッキ方法が行われるのは、それぞれのニッケル皮膜中に共析する硫黄分の量の如何によつて、メッキ皮膜の表面電位の差の生ずることを利用し、その結果耐食性が向上されるという点にある。ところで、最初の無光沢又は半光沢ニッケルには硫黄分を共析させるような添加剤がメッキ浴に添加されないから、硫黄の共析量は 0.01% 以下であり、メッキ皮膜の表面電位も高い。

次の高硫黄分含有のニッケルストライクは、硫黄分共析量が多くなるように積極的に硫黄分含有の添加剤をメッキ浴に加える。その結果、0.1~0.2% 程度の硫黄分が共析され、メッキ皮膜の表面自然電位最も低く且つ商品に対する耐食性も最も劣る。

- 最後に光沢ニッケルメッキであるが、メッキの光沢外観、レベリング、メッキ皮膜の物性など光沢ニッケルとして好ましい特性を現せしめるため使用する有機添加剤には硫黄原子を含むものが多く、光沢ニッケル皮膜に共析する硫黄分の量は通常0.02~0.04%程度で半光沢ニッケル、ニッケルストライクの間位に位置する。

このように、多層ニッケルメッキでは、ニッケル皮膜中の硫黄分共析量の異ることを必要とし、かくして耐食性効果をあげうるものである。

従つて、ニッケルストライク及び光沢ニッケルに使用される含硫黄添加剤が、光沢ニッケル、無光沢ニッケル浴にまぎれ込むようなことがあると所期の耐食性あるニッケルメッキが得られないことになる。

ところで、多層ニッケルメッキ方法は通常半光沢ニッケルメッキ槽、ニッケルストライク槽、光沢ニッケルメッキ槽は直列的に配置されその間には水洗槽を設けない。これはニッケルメッキ表面の不活性化を防ぎ、しかもニッケル分の損失防止と排水処理工程を省略し合理的ならしめるためである。しかしながら半光沢ニッケルメッキの前処理として被メッキ試料の水洗が行われ、次いで順次ニッケルストライク、光沢ニッケルメッキと行われるわけである。そのため水分の付着した試料が半光沢ニ

ッケルメッキ槽に運ばれ次に前述の順をふむから当然のことながらニッケルメッキ浴中のニッケル塩などがだんだん増殖され必要量に満たなくなつてくる。ところがニッケルストライク及び光沢ニッケルメッキ浴においては試料に付着するメッキ液の持込み、持出しがバランスがとれるのでニッケル塩等の濃度は比較的安定に保たれる。結局、ニッケル塩濃度が不足するのは半光沢ニッケルメッキ浴であることになり、これが補給を必要とする。事実従来多層ニッケルメッキでは光沢ニッケルメッキ浴にのみニッケル塩、ホウ酸などを多量補給している。

従つて、この補給するニッケル塩、ホウ酸を光沢ニッケルメッキ槽から試料に付着して持出されるメッキ液成分でまかなうれば、各液の濃度も安定するしニッケル塩などの節約にもなり、又排水処理の面からも望ましいことである。

しかしながら、硫黄分含有添加剤の入つたメッキ液を半光沢ニッケルメッキ浴に入れることは多層ニッケルメッキの機能を失わしめることになるので従来、この解決法として光沢ニッケルメッキ浴から持ち出されたニッケル液を活性炭処理又は陽イオン交換樹脂を使用して回収する方法がとられていた。しかし、活性炭処理は含硫黄添加剤除去の目的でなされるわけであるが含硫黄添加剤を半光沢ニッケルメッキに処理液を入れても障害の生じない程度に除去するのに、少くとも3~5回の活性炭処

- 理を必要とした。これでは時間と労力の消費があまりにも大きい。一方陽イオン交換樹脂による処理法は、ニッケルイオンの回収をはかるためであるが、これはニッケルイオンのみの回収であり、且つ光沢ニッケルメッキ浴から持出される液中のニッケル分の量が多くて、大容量の樹脂を用いても短時間で飽和してしまい、そのため樹脂再生頻度が多く容易でない。

従来法にはこのような欠点があつた。本発明は全面的にこれらの欠点を除去する、従来法とは全く異なる発想に基づくものである。即ち、本発明はニッケルメッキ浴中の硫黄含有添加剤を除去しようというものである。ニッケルメッキ浴中のニッケル塩類の濃度と硫黄含有有機添加剤の濃度を比較するとモル比で後者は前者の $\frac{1}{100}$ 程度低いし、硫黄含有添加剤を除去すればそのまま半光沢ニッケルメッキに使用できる。更に本発明の特徴とするところは、有機添加剤分子にスルホン基やカルボキシル基などを2個以上導入したものがアニオン交換樹脂に選択的に吸収されることを見出した点にある。有機添加剤の濃度が低いから、交換樹脂は何度もその機能を働かしうるので樹脂再生もニッケルを吸着することに比較すればその頻度は $\frac{1}{100}$ でよいわけである。

本発明に使用する有機添加剤は、その分子中スルホン基あるいはカルボキシル基などを2個以上導入すればよく、これによ

り陰イオン交換樹脂はメッキ液中のアニオンよりも有機添加剤イオンを選択的に吸着するようになる。

より詳細に説明すると、使用する含硫黄添加剤はその分子中、スルホン基 ( $-SO_3^-$ )、カルボキシル基 ( $-COO^-$ )、スルフィミン基 ( $-SO_2N-$ ) などが1分子中に2個以上を含むものである。これらのアニオン基は同種でも2種以上の組合せであつてもよい。

本発明に使用される有機添加剤を一般構造式で示すと次のとおりである。

- (1) トリスルホネート  $R(SO_3^-)_3$
- (2) モノカルボキシジスルホネート  $R(SO_3^-)_2(COO^-)$
- (3) ジカルボキシモノスルホネート  $R(SO_3^-)(COO^-)_2$
- (4) ジスルホネート  $R(SO_3^-)_2$
- (5) カルボキシスルホネート  $R(SO_3^-)(COO^-)$

而して、上記有機化合物におけるRは、一般に使用されている光沢剤から広く採用しうる。

例えば一次光沢剤としてRは次のようなものがある。

- (1) ベンゼン、ナフタレンなどの芳香族炭化水素
- (2) トルエン、キシレン、ナフトールアミン、トルイジンなどの芳香族炭化水素の置換体及びこれらの誘導体
- (3) ビニル基、アリル基などを含むアルキル鎖状化合物

二次光沢剤としては

- (1) C=O 結合を含むアルデヒド、ケトン類
- (2) C=O 結合を有するアルキレン、アリル、ビニル化合物
- (3) C≡C 結合を含むプロパギルアルコール、ブタジエンなどアセチレン誘導体
- (4) C=N 結合を含むピリジニウム、キノリン、イミダゾール誘導体

以上の各化合物は、いずれも亜硫酸ナトリウム、クロルスルホン酸、プロパンスルホンなどのスルホン化剤を使用し反応条件を選択することによりスルホン化することができる。

カルボキシル基を含むものについては、カルボキシル基をもつ化合物をスルホン化するとよい。

上記の含硫黄有機添加剤を多層ニッケルメッキのニッケルストライク及び光沢ニッケルメッキの添加剤として使用し、光沢ニッケルメッキ後試料とともに持出されたニッケルメッキ液を陰イオン交換樹脂にし、この通過液を半光沢ニッケルメッキ液として使用する。

かくすることにより多層ニッケルメッキを完全にクローストシステムで実施することができる。これは本発明により始めてないうることである。

次に本発明の実施例を示す。

成 分	樹脂通液前の濃度	樹脂通液後の濃度
ホ ウ 酸	6.0 g/l	5.8 g/l
m-スルフォ安息香酸	0.11 "	根跡 (<0.01)
1,5-ジナフタレンスルホン酸ナトリウム	0.20 "	" (<0.005)
ブチン-1,4-ジエトキシスルホン酸ナトリウム	0.10 "	" (<0.01)
pH	4.6	4.9

この流出液を真空蒸発で約  $\frac{1}{5}$  量まで濃縮し、活性炭充填塔を通し、pH を 4.0 に調整して半光沢ニッケルメッキ浴として更に添加剤 (フォルマリン 1.0 cc/l, クマリン 0.15 g/l) を加えてメッキを行つたところ半光沢ニッケル浴本来の通常建浴と何等異なる結果をえた。

即ち、(1)ハルセルテスト及びメッキ試験の結果滑らかで、微細な結晶の半光沢〜光沢のメッキがえられた。

(2)メッキ皮膜中の硫黄分は 0.004% であり標準値がえられた。これで光沢ニッケルメッキの含硫黄添加剤の影響の無いことが確認された。

(3)上記液を使用してメッキし、更に光沢ニッケルメッキを施したものと、同一条件において半光沢ニッケルメッキ浴〜光沢ニッケルメッキしたものにつき夫々コロイドコートテスト、キャ

#### 実施例 1

硫 酸 ニ ッ ケ ル	300 g/l
塩 化 ニ ッ ケ ル	60 "
ホ ウ 酸	40 "
m-スルフォ安息香酸	1~4 g/l (0.005~0.02 mol/l)
1,5-ジナフタレンスルホン酸ナトリウム	1~2 g/l (0.0035~0.007 "
2-ブチン-1,4-ジエトキシスルホン酸	0.3~1.0 g/l (0.001~0.003 "
pH	3.4~4.5

上記光沢メッキ浴からメッキ部品に付着して持ち出された回収槽中の液 (各成分とも上記濃度の約  $\frac{1}{10}$  ~  $\frac{1}{5}$  の範囲に入る) を、常温で陰イオン交換樹脂充填のカラム中流速 8V=5 (1時間に 5 倍量の樹脂量の液を通す) で通液すると、流水液中には有機添加剤は根跡しか検出されなかつた。なお流水を続け、樹脂容量の約 200 倍処理すると流出液に對原液 5% の有機添加剤を認めたので通液を中止し、これまでの流出液を合せ成分の濃度を分析したところ次のとおりであつた。

成 分	樹脂通液前の濃度	樹脂通液後の濃度
硫 酸 ニ ッ ケ ル	42.3 g/l	42.0 g/l
塩 化 ニ ッ ケ ル	8.5 "	7.9 "

ステストを行い耐食性を比較したところ同一の結果をえた。

(4)更にメッキ工程を三重ニッケルで加工しても上記二重ニッケルの場合と同一の結果をえた。

#### 実施例 2

実施例 1 と同一組成のワット浴に、有機添加剤としてサツカリン、2-ブチン-1,4-ジエトキシスルホン酸、3-スルフォ、1-プロピルスルホン酸キノリンを使用した光沢ニッケル液からの持出し液につき実施例 1 におけると同様に処理したところ、処理前の液と比較して次の通りであつた。

成 分	樹脂通液前の濃度	樹脂通液後の濃度
硫 酸 ニ ッ ケ ル	28.0 g/l	26.8 g/l
塩 化 ニ ッ ケ ル	6.5	6.2
ホ ウ 酸	4.3	4.0
サ ツ カ リ ン	0.20	根跡 (<0.001)
2-ブチン-1,4-ジエトキシスルホン酸	0.10	" (<0.01)
3-スルフォ1-プロピルスルホン酸キノリン	0.01	" (<0.001)
pH	4.8	4.8

このように、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、ホウ酸に変化なく有機添加物は一様に除去されたことが明らかとなっている。

- 処理液をイオン交換膜透析装置を用いて塩類濃度を約5倍に濃縮し、この液につき実施例1における(1)～(4)の試験と同様のことを行つたところ新しく建浴調整した半光沢ニッケルメッキと全く相違ない結果のえられることが確認された。

### 実施例3

実施例1と同様のワット浴に有機添加剤として、 $\alpha$ -スルフォ安息香酸、サツカリン、2-ブチノキシ-1,4-ジエトキシスルフォン酸及びブチン-1,4-ジオールを添加した光沢ニッケルメッキ浴からの持ち出し液につき、前実施例に示すと同様の処理した結果を次に示す。

成 分	樹脂過液前 濃 度	樹脂過液後 濃 度
硫 酸 ニ ッ ケ ル	38.09/g	36.79/g
塩 化 ニ ッ ケ ル	7.0 "	6.7 "
ホ ウ 酸	5.9 "	5.3 "
$\alpha$ -スルフォ安息香酸	0.10 "	根跡 (<0.005)
サ ツ カ リ ン	0.28 "	" (<0.005)
2-ブチノキシ-1,4-ジエトキシスルフォン酸	0.13 "	" (<0.01)
ブチン-1,4-ジオール	0.02 "	0.02
pH	4.5	4.4

この結果から明らかなように、ブチン-1,4-ジオールを除き

特開 昭50-118930 (4)

- 他の添加剤はことごとく除去された。なお、ブチン-1,4-ジオールは硫黄分を含まないものである。このように硫黄分を含有しない有機物は通過するがこれは半光沢ニッケルメッキ浴として益あれども害はない。更に実施例1におけると同様の試験を行つたが、新調整半光沢ニッケルメッキ浴の場合と同じ結果をえた。

以上の各実施例の結果の示すところ本発明は従来法とは全く異つた技術思想に基いた顕著な効果を発揮するものである。

出願人 荏原ユーグライト株式会社  
代理人 弁理士 坂 井 一 瑞

### 6. 添附書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通  
(2) 委 任 状 1 通

### 7. 前記以外の発明者

- (1) 神奈川県藤沢市4765  
在 原 ユー グ ラ イ ト 藤 沢 社 宅 201号  
安 藤 茂 和  
(2) 神奈川県中郡大磯町東小磯485  
小 島 利 子